

Über das Pseudo - Neon - Modell
des Berylliumkarbidkristalls

Eine Absolutberechnung von Kristalleigenschaften

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von Wolfgang Mosch
aus Gablonz/N

1962

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



1. Gutachten: Prof. Dr. H. Hartmann
 2. Gutachten: Prof. Dr. B. Mrowka
- Tag der mündlichen Prüfung: 26. 7. 62

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Literaturverzeichnis	4
Einleitung	5
Das Gitter des Berylliumkarbids und die Modellvorstellung als Grundlage der Berechnung	6
Die Schrödingergleichung des Problems und die Energie des ungestörten Problems	7
Die Berechnung der Störenergie	9
Die Ermittlung des Gittertyps	11
Die Berücksichtigung der Abstoßungsenergie zweier benachbarter Kohlenstoffionen mit Hilfe der statistischen Theorie	13
Die Ermittlung der Kristallgitterkonstanten, der effektiven Kernladungszahl und der Gitterenergie	17
Graphische Darstellung des Verlaufs der Potentialmulde des Be_2C -Kristalls	18
Veranschaulichung der Überlappung zweier benachbarter Kohlenstoffionen	19
Die Berechnung der Konstanten der Bornschen Näherung für die Kristallgitterenergie und die Ermittlung der Kompressibilität	20
Die hypothetische Gitterenergie des Beryl- liumkarbids im Cupritgitter	21
Diskussion und Zusammenfassung	23
Integralanhang	24

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H. Hartmann und G. Gliemann: Z. f. Phys. Chem. Neue Folge 15, 108 (1958).
- 2) P. Gombás: Die statistische Theorie des Atoms Wien 1949, S. 144
- 3) H. Hellmann: Z. Physik 85, 180 (1933)
- 4) P. Gombás: Th. und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik Basel 1950, Integralanhang.
- 5) H. Hartmann: Theorie der Chemischen Bindung auf quantenmechanischer Grundlage (Springer 1954), S. 351

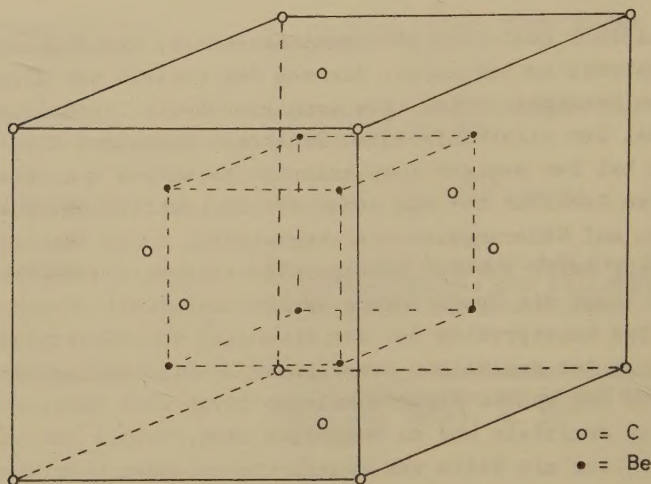
Quantenmechanische Modellrechnung am Berylliumkarbid-Kristall.

Einleitung

Prinzipiell gestattet die Quantenmechanik, die Eigenschaften der Materie zu berechnen, die von der Gestalt der Elektronenhüllen bestimmt werden. Die Quantenmechanik liefert jedoch nur bei den allereinfachsten Problemen genaueste Ergebnisse. Schon bei den weniger komplizierten Molekülen und molekülartigen Gebilden ist man wegen der mathematischen Schwierigkeiten auf Näherungsmethoden angewiesen, deren Genauigkeit sich nur durch äußerst mühevollen Rechenarbeit steigern läßt. Darin liegt die Beschränkung der Anwendbarkeit dieser Methoden. Das Hauptproblem bei der Anwendung von Näherungsmethoden liegt in der Ermittlung brauchbarer Elektroneneigenfunktionen. Während die wahren Eigenfunktionen durch ihre Kompliziertheit kaum zu ermitteln und zu behandeln sind, erhält man in manchen Fällen mit Hilfe von Modellvorstellungen über das molekulare System angenäherte, gut brauchbare Eigenfunktionen. Eine auf solche Eigenfunktionen aufgebaute quantentheoretische Rechnung scheint berechtigt, da - wie die Störungsrechnung lehrt - eine Eigenfunktion nullter Näherung die Energie bereits in erster Näherung liefert.

Nachdem solche "Modellrechnungen" an einfachen molekularen Gebilden, z.B. Methan, erfolgreich durchgeführt werden konnten (Lit. 1), liegt es nahe, ein ähnliches Verfahren auch auf Kristalle - in der vorliegenden Arbeit den Berylliumkarbid-Kristall - anzuwenden.

Das Gitter des Berylliumkarbids und die Modellvorstellung als
Grundlage der Berechnung



Berylliumkarbid kristallisiert im Antiflußspatgitter, d.h. die Kohlenstoffatome befinden sich in den Ecken und Flächenmitten einer kubischen Einheitszelle (s. o.), also bei (000), $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ usw., und die Berylliumatome im ersten und dritten Viertel aller Raumdiagonalen dieser Einheitszelle, also bei $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ usw.

Ich gehe nun von der Vorstellung aus, daß der ganze Kristall aus vierfach negativ geladenen Kohlenstoffionen und doppelt so vielen doppelt positiv geladenen Berylliumionen aufgebaut ist. Diese Annahme läßt sich dadurch rechtfertigen, daß die Kohlenstoff-Beryllium-Bindung verglichen mit der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung eine 2,5 mal größere Elektronegativitätsdifferenz besitzt und damit stärker ionisiert ist. Doch hat selbst die wenig polare Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung im Pseudo-Neon-Methan zu vernünftigen Ergebnissen geführt. Nach

unserer Vorstellung ist also jedes Kohlenstoffion von acht Berylliumionen, die sich in den Ecken eines Würfels befinden, umgeben und jedes Berylliumion tetraedisch von vier Kohlenstoffionen. Durch die kubisch-holoedrische Symmetrie der Kohlenstoffionen ist die Annäherung der Elektroneneigenfunktionen durch die kugelsymmetrischen wasserstoffähnlichen $2s^2 2p^6$ Funktionen noch begründeter als beim Methan. Die Annahme eines $s^2 p^6$ -Hybrids hebt die Gleichwertigkeit der acht Berylliumionen auf und scheint daher nicht so günstig zu sein wie etwa beim Methan.

Unter diesen Gesichtspunkten werde ich nun eine quantenmechanische Modellrechnung durchführen, die im wesentlichen parallel zu der des Methan nach der Pseudo-Neon-Methode verlaufen soll.

Die Schrödingergleichung des Problems und die Energie des ungestörten Problems

Die Schrödingergleichung lautet:

$$\sum_i \Delta_i \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E + \sum_i \sum_a \frac{Ze^2}{r_{ia}} - \sum_i \sum_{i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} + \sum_a \sum_{a'} \frac{ZZ'e^2}{r_{aa'}} \right\} \Psi = 0$$

i, i' sind Elektronenindices, a, a' sind die Indices der Atomrümpfe und Z, Z' sind die um 2 verminderten Kernladungszahlen der Kohlenstoff- bzw. Berylliumatome, also 4 bzw. 2. Bei einem Kristall von N^3 Elementarzellen geht i, i' von 1 bis $32 N^3$; ähnliche Werte nehmen auch die a, a' an. Dadurch wird die Schrödingergleichung sehr kompliziert.

Da aber das elektrostatische Potential eines Atomrumpfes zusammen mit seiner Elektronenwolke gegenüber einem weit entfernten ähnlichen Gebilde gleich dem Potential zweier entsprechender Punktladungen ist, läßt sich obige Gleichung vereinfachen:

Die Atomrümpfe und Elektronen seien unendlich weit voneinander im Raum verteilt. Die potentielle Energie dieses Zustands sei null. Nun erhalte jeder Kohlenstoffrumpf acht Elektronen. Aus den so erhaltenen Kohlenstoff- und Berylliumionen wird das Gitter aufgebaut. Die dabei aufzuwendenden Energien sind leicht zu berechnen. Für benachbarte Ionen ist diese Madelung'sche Summation sicher nicht genau. Ich subtrahiere daher die Coulombenergie der acht pro Kohlenstoffrumpf im Kern vereinigt gedachten Elektronen gegenüber den acht benachbarten Berylliumrümpfen und addiere die Wechselwirkungsenergie der $2s^2 2p^6$ -Elektronenwolken der Kohlenstoffionen mit den benachbarten, angenähert punktförmigen Berylliumrümpfen. Die Abstoßung zweier benachbarter Kohlenstoffionen, die sich zusätzlich wegen gegenseitiger Überlappung der Elektronenwolken ergibt, wird ganz am Schluß durch eine statistische Rechnung berücksichtigt.

Die Schrödingergleichung nimmt nun folgende Form an:

$$\sum_i^{32N^3} \Delta_i \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ \left[+ \sum_c^{4N^3} \sum_i^8 \frac{Z_c e^2}{r_i} + \sum_c^{4N^3} \sum_i^8 \frac{(Z-Z_c) e^2}{r_i} - \sum_c^{4N^3} \sum_i^8 \sum_{i'}^8 \frac{e^2}{r_{ii'}} \right] + \frac{5.03878}{a\sqrt{3}/4} - 128 \right\} 4N^3 e^2 + \sum_c^{4N^3} \sum_i^8 \sum_{Be}^8 \frac{2e^2}{r_{iBe}} \} \Psi = 0$$

Die Symbole bedeuten:

- Z : Rumpfladung des Kohlenstoffatoms: 4
- Z_0 : effektive Kernladung des Kohlenstoffatoms
- a : Gitterkonstante des Berylliumkarbids
- $*$: Der Stern bedeutet, daß bei der Summation nur ein einziges Kohlenstoffatom betrachtet werden soll.
- i : Der Index c , Be bzw. i am Summenzeichen bedeutet, daß die Summation über die Kohlenstoffionen, Berylliumionen bzw. Elektronen zu erstrecken ist.

Die Eigenfunktion dieses Modells in nullter Näherung ist eine Heisenberg-Slater-Funktion aus Keplereigenfunktionen:

Die Störenergie wird, da Ψ normiert ist:

$$E' = \iiint \dots \int \Psi^* H \Psi \, d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{32N^3}$$

Mit

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{32 N^3!}} \sum_{\nu=1}^{32N^3!} (-1)^\nu P_\nu \{ \Psi_{(1)} \Psi_{(2)} \dots \Psi_{(32N^3)} \}$$

ergibt sich:

$$E' = \sum_{\nu=1}^{32N^3!} \iiint \dots \int \left[\prod_c^{4N^3} (sp^3 \alpha^c sp^3 \beta^c) \right] H' (-1)^\nu P_\nu \left[\prod_c^{4N^3} (sp^3 \alpha^c sp^3 \beta^c) \right] \prod_i^{32N^3} d\tau_i$$

Der Hamiltonoperator setzt sich aus vier Teilen zusammen.

Entsprechend gibt es auch vier Teile der Störenergie:

$$E' = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$$

$$E_1 = - \sum_{\nu=1}^{32N^3!} \iiint \dots \int \Psi^\nu \sum_c^{4N^3} \sum_i^8 \frac{(Z-Z_0)e^2}{r_i} \Psi \prod_{i''}^{32N^3} d\tau_{i''}$$

$$E_2 = + \sum_{\nu=1}^{32N^3!} \iiint \dots \int \Psi^\nu \sum_c^{4N^3} \sum_i^8 \sum_{i'}^8 \frac{e^2}{r_{ii'}} \Psi \prod_{i''}^{32N^3} d\tau_{i''}$$

$$E_3 = - \sum_{\nu=1}^{32N^3!} \iiint \dots \int \Psi^\nu \frac{16}{a^3} (5,03878 - 32) \cdot 4N^3 e^2 \Psi \prod_{i''}^{32N^3} d\tau_{i''}$$

$$E_4 = - \sum_{\nu=1}^{32N^3!} \iiint \dots \int \Psi^\nu \sum_c^{4N^3} \sum_i^8 \sum_{B_e}^8 \frac{2e^2}{r_{iBe}} \Psi \prod_{i''}^{32N^3} d\tau_{i''}$$

Die Summation über die Kohlenstoffionen läßt sich vor die Integration ziehen. Wegen der angenäherten Orthogonalität der Eigenfunktionen verschiedener Kohlenstoffionen werden alle Permutationen zwischen Elektronen verschiedener Atome null. Die Integration über Koordinaten der Elektronen, die nicht im speziell betrachteten Hamiltonoperator vorkommen, ergibt wegen der Normierung 1. Weiter ergibt sich bei der Summation über die Kohlenstoffionen einfach das $4N^3$ -fache.

Dadurch lassen sich obige Anteile der Störenergie vereinfachen:

$$E_1 = -4N^3 \cdot \sum_{\gamma=1}^{\frac{81}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \sum_i^8 \frac{(Z-Z_0)e^2}{r_i} \Psi \cdot d\tau_1 \dots d\tau_8$$

$$E_2 = +4N^3 \cdot \sum_{\gamma=1}^{\frac{81}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \sum_{ij^2 < 1}^8 \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi \cdot d\tau_1 \dots d\tau_8$$

$$E_3 = -4N^3 \cdot \frac{16}{a\sqrt{3}} (5,03878 - 32) \cdot e^2$$

$$E_4 = -4N^3 \cdot \sum_{\gamma=1}^{\frac{81}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \sum_i^8 \sum_{Be}^8 \frac{2e^2}{r_{iBe}} \Psi \cdot d\tau_1 \dots d\tau_8$$

Die hier noch auftretenden Integrale sind gleich bzw. ähnlich denen des Pseudo-Neon-Methans (Lit. 1).

$$E_1 = -4N^3 \cdot 2Z_0(Z-Z_0) \quad (\text{a.E.})$$

$$E_2 = +4N^3 \cdot \frac{581}{128} Z_0 \quad (\text{a.E.})$$

$$E_3 = -4N^3 \cdot \frac{16}{a\sqrt{3}} (5,03878 - 32) e^2$$

$$E_4 = -4N^3 \cdot \frac{512}{a\sqrt{3}} \left\{ 1 - e^{-\frac{aZ_0\sqrt{3}}{4a_0}} \left[1 - \frac{3\sqrt{3}}{16} \left(\frac{aZ_0}{a_0} \right) - \frac{3}{64} \left(\frac{aZ_0}{a_0} \right)^2 - \frac{3\sqrt{3}}{1024} \left(\frac{aZ_0}{a_0} \right)^3 \right] \right\} e^2$$

Die Ermittlung des Gittertyps

Die bisherige Berechnung der Energie läßt sich verallgemeinern. Für ein Gitter, dessen Kohlenstoffionen alle die Koordinationszahl K und alle Berylliumionen die Koordinations-

zahl $K/2$ haben, gilt, wenn M die Madelungsche Zahl dieses Gitters ist, und R den kleinsten Kationen-Anionen-Abstand bezeichnet:

$$E_{(\text{pro Be}_2\text{C})} = Z_0^2 - 3,46 Z_0 \frac{4M}{R} + K e^{-Z_0 R} (16 + 12 Z_0 + 4 Z_0^2 R + Z_0^3 R^2)$$

Durch Minimisieren lassen sich daraus für verschiedene Gittertypen Z_0 und R bestimmen.

Typ	M	K	Symm.	Z_0	$E(e^2/a)$	$R(A)$
Fluorit	5,0388	8	O_h^5	2,85	- 8,1343	1,40
Cuprit	4,1155	4	O_h^4	2,74	- 7,55	1,27
β -Quarz	4,4394	4	D_6	2,85	- 8,10	1,20

Alle übrigen für eine Verbindung der Form A_2B in Frage kommenden Gitter besitzen keine eindeutigen Atomlagen mehr. Bei diesen Gittern müßte man zur Berechnung obiger Daten neue Parameter einführen, was den mathematischen Aufwand sehr vergrößern würde. Unter den drei betrachteten Gittern erhält man beim Fluorit-Gitter die günstigste Energie, so daß die Theorie schon in dieser Näherung den richtigen Gittertyp liefert.

Damit wird diese Arbeit zu einer Absolutberechnung der Kristallgitterkonstanten; denn es wurde kein empirisches Wissen über das Berylliumkarbid verwendet: Die Ordnungszahlen der beteiligten Elemente waren im Prinzip die einzigen Grundlagen.

Die Berücksichtigung der Abstoßungsenergie zweier benachbarter Kohlenstoffionen mit Hilfe der statistischen Theorie

Die Gesamtenergie zweier Ionen mit der Kernladung Z_1, Z_2 und der Elektronenzahl N_1, N_2 ergibt sich nach der Thomas-Fermi-Methode (Lit. 2) zu:

$$E = \underbrace{\frac{Z_1 Z_2 e^2}{\delta}}_{a)} - \underbrace{\int \left[\frac{Z_1 e^2}{r_1} + \frac{Z_2 e^2}{r_2} + \frac{1}{2} \text{Ve} \cdot e \right]}_{b)} \cdot \underbrace{\rho}_{c)} dv + \underbrace{\kappa_k \int \rho^{\frac{5}{3}} dv}_{d)} \quad e)$$

Dabei berücksichtigt a) die Coulombenergie der Kerne, b), c) die potentielle Energie der Elektronen im Feld des ersten bzw. zweiten Atomkernes, d) die potentielle Energie der Elektronen in ihrem eigenen Feld (der Faktor 1/2 verhindert die doppelte Zählung der Elektronenpaare), und e) bedeutet nach der statistischen Theorie die kinetische Energie der Elektronen. Der Energieausdruck ließe sich noch durch weitere Anteile erweitern; doch können diese in erster Näherung vernachlässigt werden (Lit. 2, S.144, 146).

Von obigem Energieausdruck subtrahiere ich nun die Energie der einzelnen Ionen: $U = E - E_A - E_B$

$$E_A = - \int \frac{Z_1 e^2}{r_1} \rho_1 dv - \frac{1}{2} \int \text{Ve}_1 \rho_1 dv - \kappa_k \int \rho_1^{\frac{5}{3}} ; \quad \text{entspr. } E_B$$

Die Elektronendichte und das Elektronenpotential werden in Summanden aufgespalten, die sich nur noch auf die einzelnen Ionen beziehen.

$$\rho = \rho_1 + \rho_2$$

$$\text{Ve} = \text{Ve}_1 + \text{Ve}_2$$

Die Energie nimmt folgende Form an:

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\delta} - \int \frac{Z_1 e^2}{r_1} \rho_2 dv - \int \frac{Z_2 e^2}{r_2} \rho_1 dv - \frac{1}{2} \int \text{Ve}_1 \rho_2 edv - \frac{1}{2} \int \text{Ve}_2 \rho_1 edv + \kappa_k \int \left[(\rho_1 + \rho_2)^{\frac{5}{3}} - \rho_1^{\frac{5}{3}} - \rho_2^{\frac{5}{3}} \right] dv$$

Setzt man noch statt V_{e_1} den Ausdruck:

$$V_{e_1} = - \frac{N_1 e}{r_1} + \gamma_1(r_1)$$

und wertet Integrale vom Typ $\int \frac{e}{r_1} \rho_2 dv$ nach dem Greenschen Satz aus:

$$\int \frac{e}{r_1} \rho_2 dv = \frac{1}{4\pi e} \int \frac{e}{r_1} \Delta V_{e_2} dv = - V_{e_2}(\delta) = \frac{N_2 e}{\delta} - \gamma_2(\delta)$$

so erhält man für U:

$$U = (Z_1 - N_1)(Z_2 - N_2) \frac{e^2}{\delta} + Z_2 \gamma_1(\delta) + Z_1 \gamma_2(\delta) - \frac{1}{2} N_2 \gamma_1(\delta) - \frac{1}{2} N_1 \gamma_2(\delta) - \frac{1}{2} e \left[\int \gamma_1(r_1) \rho_2 dv + \int \gamma_2(r_2) \rho_1 dv \right] + \mathcal{K} \int \left[(\rho_1 + \rho_2)^{\frac{5}{3}} - \rho_1^{\frac{5}{3}} - \rho_2^{\frac{5}{3}} \right] dv$$

Da die Coulombenergie der punktförmigen Ionen (1. Glied in obigem Ausdruck) schon in der Rechnung am Beginn dieser Arbeit berücksichtigt wurde und wegen $Z_1 = Z_2 = Z_0$ und $N_1 = N_2 = N$ sowie wegen $\gamma_1(\delta) = \gamma_2(\delta) = \gamma(\delta)$ ergibt sich:

$$\Delta E = U - \frac{(Z_0 - N_1)(Z_0 - N_2)}{\delta} e^2 = (2Z - N) \gamma(\delta) e - \int \gamma_1(r_1) \rho_2 dv + \mathcal{K} \int \left[(\rho_1 + \rho_2)^{\frac{5}{3}} - \rho_1^{\frac{5}{3}} - \rho_2^{\frac{5}{3}} \right] dv$$

Mit $Z=4$ und $N=8$ wird

$$\Delta E = - \int \gamma_1(r_1) \rho_2 dv + \mathcal{K} \int \left[(\rho_1 + \rho_2)^{\frac{5}{3}} - \rho_1^{\frac{5}{3}} - \rho_2^{\frac{5}{3}} \right] dv$$

$$\mathcal{K} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 m} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} e^2 a_0 = 2,871 e^2 a_0$$

$$\gamma_1 = e^{-Z_0 r_1} \left[\frac{8}{r_1} + 6 Z_0 + 2 Z_0^2 r_1 + \frac{1}{2} Z_0^3 r_1^2 \right]$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{8\pi} z_0^3 e^{-z r_2} (z_0^2 r_2^2 - 2 z_0 r_2 + 2); \text{ entspr. } \varphi_1$$

(r_1 und r_2 in atom. Einheiten)

Neben den Anteilen der Energie E_0, E_1, E_2, E_3, E_4 von Seite 10 und 11 sind also noch die Energie E_5 als Änderung der potentiellen Energie und E_6 als Änderung der kinetischen Energie der Elektronen infolge Überlappung der Elektronenwolken benachbarter Kohlenstoffionen zu berücksichtigen.

$$E_5 = -\frac{1}{8\pi} z_0^3 \int \left[\frac{8}{r_1} + 6 z_0 + 2 z_0^2 r_1 + \frac{1}{2} z_0^3 r_1^2 \right] \cdot \left[z_0^2 r_2^2 - 2 z_0 r_2 + 2 \right] \cdot e^{-z_0(r_1 + r_2)} dv$$

$$E_6 = \kappa_k \int \left[(\varphi_1 + \varphi_2)^{\frac{5}{3}} - \varphi_1^{\frac{5}{3}} - \varphi_2^{\frac{5}{3}} \right] dv$$

Die Berechnung von E_6 stößt auf große Schwierigkeiten. Da es sich jedoch nur um eine Korrektur der Energieberechnung von Seite 10/11 handelt, scheint es erlaubt, dieses Integral durch einen Näherungsausdruck zu lösen. (Bei ähnlichen Berechnungen wurde die Überlappung der Elektronenwolken nicht benachbarter Atome sogar meist ganz vernachlässigt.) Als Näherung bietet sich die von Hellmann (Lit. 3) angegebene an. Unter Wahrung der Symmetrie, der Dimension und des Funktionswertes in der zur Kernverbindungsline senkrechten Symmetrieebene erhält man:

$$\int \left[(\varphi_1 + \varphi_2)^{\frac{5}{3}} - \varphi_1^{\frac{5}{3}} - \varphi_2^{\frac{5}{3}} \right] dv = \int (2^{\frac{5}{3}} - 2) \varphi_1^{\frac{5}{6}} \varphi_2^{\frac{5}{6}} dv$$

Diese Näherung gibt die Funktion im wichtigsten Bereich - zwischen den beiden Zentren - gut wieder, führt aber in den unbedeutenderen kernnahen Bereichen zu zu großen Werten.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in dem nun auftretenden Faktor $(\sigma^2 - 2\sigma + 2)^{\frac{5}{6}}$. Ich ersetze diesen Ausdruck durch ein Polynom in σ , das bei $\sigma = 8$ (nach der bisherigen Rechnung entspricht dies einem Punkt, der ziemlich genau zwischen beiden Zentren liegt) den gleichen Funktionswert und den gleichen ersten, zweiten und dritten Differentialquotienten besitzt wie der ursprüngliche Ausdruck. Die ursprüngliche Funktion wird durch dieses Polynomgut dargestellt:

$$(\sigma^2 - 2\sigma + 2)^{\frac{5}{6}} = \frac{1}{850} (50 + \frac{35}{3} (\sigma - 8) + \frac{101}{130} (\sigma - 8)^2 - \frac{749}{81000} (\sigma - 8)^3)$$

Nun lassen sich die beiden Ausdrücke E_5 und E_6 integrieren. Die dazu nötigen Zweizentrenintegrale sind zum Teil in Lit. 4 angegeben, die übrigen wurden nach Lit. 5 berechnet; sie sind im Anhang dieser Arbeit angegeben.

Für die beiden Energien, bezogen auf den ganzen Kristall, erhält man:

$$E_5 = - 4 N^3 e^{-0,707107 Z_0 a} (31,6875 Z_0 + 22,4064 Z_0^2 a + 3,71875 Z_0^3 a^2 + 1,94454 Z_0^4 a^3 + 0,17500 Z_0^5 a^4 + 0,0110485 Z_0^6 a^5 + 6,69643 \cdot 10^{-4} Z_0^7 a^6)$$

$$E_6 = + 4 N^3 e^{-0,589256 (Z_0 a)} (3,8800 Z_0^2 + 2,2863 Z_0^3 a + 0,55892 Z_0^4 a^2 + 0,064702 Z_0^5 a^3 + 1,0898 \cdot 10^{-2} Z_0^6 a^4 + 1,9318 \cdot 10^{-3} Z_0^7 a^5 + 8,9718 Z_0^8 a^6 - 8,532 \cdot 10^{-7} Z_0^9 a^7 + 1,6295 \cdot 10^{-9} Z_0^{10} a^8)$$

(Dabei wurde die Abstößungsenergie zweier einzelner Kohlenstoffionen mit $6 \cdot 4N^3$ multipliziert. Der Faktor 6 ergibt sich, weil jedes Kohlenstoffion von 12 weiteren Kohlenstoffionen umgeben ist unter Vermeidung der Doppelzählung.)

Die Ermittlung der Kristallgitterkonstanten, der effektiven Kernladungszahl und der Gitterenergie

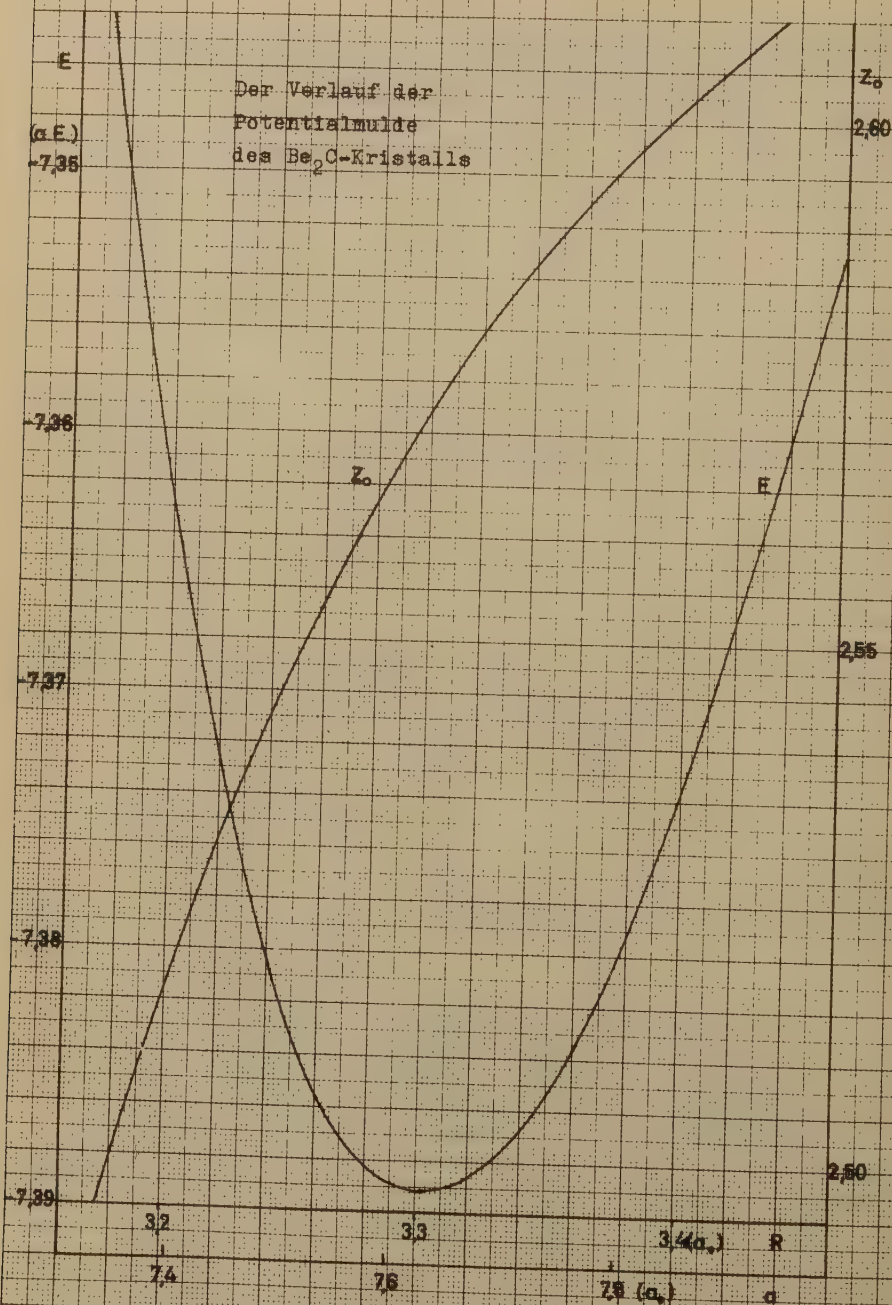
Die Gesamtenergie ergibt sich als Summe der oben berechneten Teilenergien:

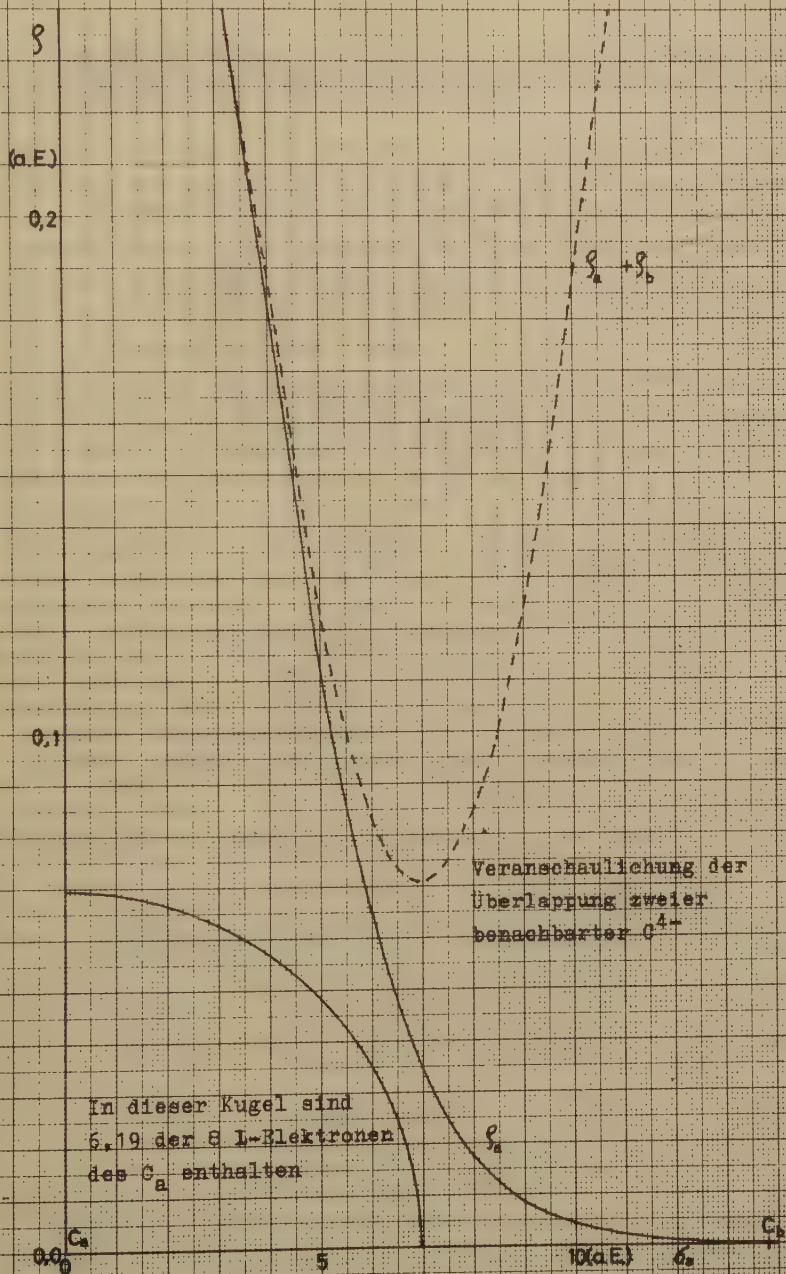
$$E = \sum_{t=0}^6 E_t$$

$$\begin{aligned} E = & Z_0^2 - 3,4609375 - \frac{46,54626}{a} \\ & + e^{-0,433013 (Z_0 a)} Z_0 \left(\frac{295,603}{(Z_0 a)} + 96 + 13,8564 (Z_0 a) + 1,5 (Z_0 a)^2 \right) \\ & - e^{-0,707107 (Z_0 a)} Z_0 \left(31,6875 + 22,4064 (Z_0 a) + 3,71875 (Z_0 a)^2 \right. \\ & \quad + 1,94454 (Z_0 a)^3 + 0,175 (Z_0 a)^4 + 0,0110485 (Z_0 a)^5 \\ & \quad \left. + 6,69643 \cdot 10^{-4} (Z_0 a)^6 \right) \\ & + e^{-0,589256 (Z_0 a)} Z_0^2 \left(3,88 + 2,2863 (Z_0 a) + 0,55892 (Z_0 a)^2 \right. \\ & \quad + 0,064702 (Z_0 a)^3 + 1,0898 \cdot 10^{-2} (Z_0 a)^4 \\ & \quad + 1,9318 \cdot 10^{-3} (Z_0 a)^5 + 8,9718 (Z_0 a)^6 \\ & \quad \left. - 8,532 \cdot 10^{-7} (Z_0 a)^7 + 1,6295 \cdot 10^{-9} (Z_0 a)^8 \right) \end{aligned}$$

Durch Minimisieren erhält man daraus:

	Z_0	a (Å)	$E(e^2/a_0)$
		7,628 a.E.	
berechnet	2,5736	4,043 Å	-7,3893
experiment.	-	4,33	
Abweichung	-	-6,6%	





Die Berechnung der Konstanten der Bornschen Näherung für die Kristallgitterenergie und die Ermittlung der Kompressibilität

In der Nähe der Potentialmulde läßt sich die Energiefunktion durch

$$\Delta E = 2,085 (\Delta R)^2 = 0,391 (\Delta a)^2 \quad \text{annähern.}$$

Die Energiefunktion in Bornscher Näherung lautet (Lit.5, S.300):

$$E = -\frac{AZ^2}{R} + \frac{B}{R^n} = -\frac{AZ^2}{R} \left(1 - \frac{1}{n}\right); \quad \frac{dE}{dR} = 0; \quad \frac{d^2E}{dR^2} = \frac{AZ^2}{R^3} (n-1) \\ (R=R_0)$$

Mit dem bekannten zweiten Differentialquotienten, der Madelungschen Zahl A, der Ionenladung des Berylliums $Z = 2$ und dem berechneten Gleichgewichtsabstand $R_0 = 3,303$ ergibt sich für n:

$$n = 8,46$$

$$\text{Aus } \frac{dE}{dR} \Big|_{(R=R_0)} = \frac{AZ^2}{R_0^2} - \frac{nB}{R_0^{n+1}} = 0 \quad \text{folgt} \quad B = 17610 \text{ (a.E.)}$$

Daraus errechnet sich die Ionenwechselwirkungsenergie zu:

$$E_w = -5,376 \frac{e^2}{a_0}$$

Addiert man zu dieser Ionenwechselwirkungsenergie die "innere" Energie der getrennten Kohlenstoffionen, so sollte man wieder die gesamte Energie E erhalten:

$$E(\text{in})_\infty = -Z_{0\infty} (3,461 - Z_{0\infty}) = -1,7305^2 = -2,994 \text{ (a.E.)}$$

$$E_i = E_w + E(\text{in})_\infty = -5,376 - 2,994 = -8,370$$

Die Krümmung der Energiefunktion in der Potentialmulde liefert auch noch die Kompressibilität des Kristalls:

$$\Delta E_{\text{Krist}} = 4N^3 \cdot 0,391 (\Delta a)^2 = \int PdV = \frac{1}{V_0 \chi} \int (\Delta V) d(\Delta V) = \frac{(\Delta V)^2}{2V_0 \chi}$$

$$V_0 = N^3 a^3; \quad \Delta V = 3N^3 a^2 \Delta a; \quad \text{daraus folgt:}$$

$$\chi = 21,9 \left[\frac{a_0}{\text{Å}} \right]^4 = 7,7 \cdot 10^{-8} [\text{Atm}^{-1}]$$

Die Kompressibilität ist also noch geringer als die des Diamanten, was die Erfahrung bestätigt, daß beide Kristalle ähnlich extreme Eigenschaften besitzen.

Die hypothetische Gitterenergie des Be_2C im Cupritgitter

Auf Seite 12 wurde die Energie des Berylliumkarbids in erster Näherung mit den Energien in anderen Kristallisationsmöglichkeiten verglichen. Nun soll noch die Energie des Berylliumkarbids im Cupritgitter in zweiter Näherung (unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der L-Schalen untereinander) berechnet werden, damit der Einfluß dieser Wechselwirkung bei verschiedenen Gittertypen verglichen werden kann. Die Rechnung verläuft analog zu der entsprechenden Rechnung für den Flußspattyp von Seite 13 bis 17. (Beim Cuprittyp ist jedes Kohlenstoffion von 8 weiteren Kohlenstoffionen in nächster Nachbarschaft umgeben, statt von 12 beim Fluorittyp, was den Energien E_5 und E_6 den zusätzlichen Faktor $2/3$ einbringt. Weiter muß berücksichtigt werden, daß das Abstandsverhältnis $R(\text{C}-\text{C}) : R(\text{C}-\text{Be})$ beim Fluorittyp $2/3 \cdot 6 = 1,632$ und beim Cuprittyp 2 beträgt, wodurch die Exponenten und Polynome in E_4, E_5, E_6 verändert werden.)

Man erhält so für die Energie im Cuprittyp:

$$E = Z_0^2 (1 + f_3(n)) - Z_0 \left[3,46093 + \frac{8M}{n} + f_2(n) - f_1(n) \right]$$

$$f_1(n) = \left[\frac{128}{n} + 48 + 8n + n^2 \right] e^{-\frac{n}{2}}$$

$$f_2(n) = \left[\frac{169}{8} + \frac{169}{8}n + \frac{119}{24}n^2 + \frac{11}{3}n^3 + \frac{7}{15}n^4 + \frac{1}{24}n^5 + \frac{1}{280}n^6 \right] e^{-n}$$

$$f_3(n) = \left[48,475 + 40,396n + 13,966n^2 + 2,2864n^3 + 0,54461n^4 + 0,13653n^5 + 0,0089672n^6 - 1,206 \cdot 10^{-4}n^7 + 3,2573 \cdot 10^{-7}n^8 \right] e^{-\frac{5}{6}n} \cdot 5,33606$$

$n = Z_0 \delta$; δ bedeutet den kürzesten C-C Abstand.

Durch Minimisieren obiger Gleichung erhält man folgende Kristalldaten für den Cuprittyp:

$$Z_0 = 2,599$$

$$E = -7,170 (e^2/a_0)$$

$$R(C-C) = 5,525 (a.E.) = 2,93 \text{ \AA}$$

$$R(C-Be) = 2,763 (a.E.) = 1,47 \text{ \AA}$$

Nun läßt sich der Einfluß der Überlappung in beiden untersuchten Gittern vergleichen:

Die Änderung der Konstanten bei Einschalten der Wechselwirkung

Typ	$\Delta E (a.E.)$		$\Delta R (a.E.)$		ΔZ_0	
Fluorit	+0,745	9,2%	+0,663	25%	-0,276	9,7%
Cuprit	+0,38	5,0%	+0,363	15%	-0,14	5,1%

Die Überlappung ist beim Fluorittyp etwa doppelt so wirksam wie beim Cuprittyp. Das ist leicht verständlich, wenn man an den geringen C-C Abstand (wegen des Tetraederwinkels $C-Be-C$) denkt in Verbindung mit der größeren Koordinationszahl im Fluorittyp. Dagegen ist beim Cuprittyp wegen der gestreckten Form von C-Be-C der C-C Abstand sehr groß.

Beim Quarzgitter, dessen C-Be-C Winkel bei etwa 142° liegt und dessen C-Be Entfernung - wie die Rechnung in erster Näherung gezeigt hat - noch kleiner ist als beim Cuprit, ist wegen dieser beiden Gründe ein wesentlich größerer Einfluß der Überlappung zu erwarten als beim Cuprit.

Diskussion und Zusammenfassung

Die vorliegende Rechnung zeigt, daß man mit dem Pseudo-Neon-Modell nicht nur - wie bisher - einfache Molekülprobleme behandeln kann, sondern es gelingt, auch manche Eigenschaften von Kristallen mit erträglichem mathematischen Aufwand und zufriedenstellender Genauigkeit zu berechnen.

Die Gitterkonstante ergibt einen etwas zu kleinen Wert, weil einige kleinere Effekte vernachlässigt wurden, so die Abstimmung der Beryllium-K-Schalen oder die Ausdehnung des Kristalls mit der Temperatur. (Die Modellrechnung gilt für den Nullpunkt der Temperatur, weil die Atomrümpfe als festliegend betrachtet werden; dagegen wurde der Vergleichswert der Gitterkonstanten bei normaler Temperatur gemessen, er ist also etwas zu groß.)

Die berechneten Konstanten der Bornschen Näherung für die Gitterenergie stimmen gut mit den üblichen Werten überein. Der Wert der Kompressibilität bestätigt die Ähnlichkeit des untersuchten Kristalls mit dem Diamantkristall. Nach den erfolgreichen Arbeiten über Methan und ähnliche Moleküle bot sich das Berylliumkarbid wegen der ähnlichen Elektronenbesetzung zu einer ähnlichen Behandlung an. Verglichen mit anderen Kristallen besitzt das Berylliumkarbid aber keine speziellen, für die Modellrechnung notwendigen Eigenschaften, so daß offenbar alle anderen Kristalle, insbesondere Ionenkristalle, eine ähnliche Behandlung erlauben. Damit könnte diese Modellvorstellung als Grundlage für eine allgemeine Gittertheorie dienen.

Es handelt sich bei diesen Berechnungen um Absolutberechnungen; denn nach Bestimmen der stabilsten Kristallisationsmöglichkeit - durch Aufsuchen der kleinsten Energie - sind die Ordnungszahlen der beteiligten Elemente im Prinzip die einzigen Grundlagen der Berechnung.

A n h a n g

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a^{-1} r_b^{-1} dv = \pi \delta e^{-\gamma} \left(\frac{2}{\gamma} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a^{-1} dv = \pi \delta^2 e^{-\gamma} \left(\frac{1}{\gamma^2} + \frac{1}{\gamma} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a r_b^{-1} dv = \pi \delta^3 e^{-\gamma} \left(\frac{1}{\gamma^3} + \frac{1}{\gamma^2} + \frac{2}{3\gamma} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a^2 r_b^{-1} dv = \pi \delta^4 e^{-\gamma} \left(\frac{3}{2\gamma^4} + \frac{3}{2\gamma^3} + \frac{1}{\gamma^2} + \frac{1}{2\gamma} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} dv = \pi \delta^3 e^{-\gamma} \left(\frac{1}{\gamma^3} + \frac{1}{\gamma^2} + \frac{1}{3\gamma} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a dv = \pi \delta^4 e^{-\gamma} \left(\frac{3}{2\gamma^4} + \frac{3}{2\gamma^3} + \frac{2}{3\gamma^2} + \frac{1}{6\gamma} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a r_b dv = \pi \delta^5 e^{-\gamma} \left(\frac{3}{\gamma^5} + \frac{3}{\gamma^4} + \frac{4}{3\gamma^3} + \frac{1}{3\gamma^2} + \frac{1}{15\gamma} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a^2 dv = \pi \delta^5 e^{-\gamma} \left(\frac{3}{\gamma^5} + \frac{3}{\gamma^4} + \frac{3}{2\gamma^3} + \frac{1}{2\gamma^2} + \frac{1}{10\gamma} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a^2 r_b dv = \pi \delta^6 e^{-\gamma} \left(\frac{15}{2\gamma^6} + \frac{15}{2\gamma^5} + \frac{7}{2\gamma^4} + \frac{1}{\gamma^3} + \frac{1}{5\gamma^2} + \frac{1}{30\gamma} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a^2 r_b^2 dv = \pi \delta^7 e^{-\gamma} \left(\frac{45}{2\gamma^7} + \frac{45}{2\gamma^6} + \frac{21}{2\gamma^5} + \frac{3}{\gamma^4} + \frac{3}{5\gamma^3} + \frac{1}{10\gamma^2} + \frac{1}{70\gamma} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a^3 dv = \pi \delta^6 e^{-\gamma} \left(\frac{15}{2\gamma^6} + \frac{15}{2\gamma^5} + \frac{4}{\gamma^4} + \frac{3}{2\gamma^3} + \frac{2}{5\gamma^2} + \frac{1}{15\gamma} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a^3 r_b^2 dv = \pi \delta^7 e^{-\gamma} \left(\frac{45}{2\delta^7} + \frac{45}{2\delta^6} + \frac{11}{\delta^5} + \frac{7}{2\delta^4} + \frac{4}{5\delta^3} + \frac{2}{15\delta^2} + \frac{2}{105\delta} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a^3 r_b^2 dv = \pi \delta^8 e^{-\gamma} \left(\frac{315}{4\delta^8} + \frac{315}{4\delta^7} + \frac{75}{2\delta^6} + \frac{45}{4\delta^5} + \frac{12}{5\delta^4} + \frac{2}{5\delta^3} + \frac{2}{35\delta^2} + \frac{1}{140\delta} \right)$$

$$e^{-\lambda(r_a+r_b)} r_a^3 r_b^3 dv = \pi \delta^9 e^{-\gamma} \left(\frac{315}{\delta^9} + \frac{315}{\delta^8} + \frac{150}{\delta^7} + \frac{45}{\delta^6} + \frac{48}{5\delta^5} + \frac{8}{5\delta^4} + \frac{8}{35\delta^3} + \frac{1}{35\delta^2} + \frac{1}{315\delta} \right)$$

δ = Abstand der beiden Zentren

$$\gamma = \lambda \cdot \delta$$

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. H. Hartmann, möchte ich für die Anregung zur vorliegenden Arbeit und für die Unterstützung bei der Durchführung herzlich danken.

L e b e n s l a u f

Am 12. August 1934 wurde ich als Sohn des Bankbeamten Oskar Mosch und seiner Ehefrau Gertrude, geb. Feest, in Gablonz a. N. geboren. Von 1940 bis 1944 besuchte ich die Volksschule in Komotau (Sudetenland) und anschließend die Oberschule, zunächst in Komotau, nach der Aussiedlung im Jahre 1946 in Lauterbach/Oberhessen und ab 1948 in Frankfurt am Main, wo ich 1954 am Ziehen-Realgymnasium die Reifeprüfung bestand. Im Sommersemester begann an der Frankfurter Universität mein Chemiestudium. Hier legte ich 1957 die Diplomvorprüfung und 1959 die Diplomhauptprüfung für Chemiker ab. In der Diplomarbeit beschäftigte ich mich mit reaktionskinetischen Untersuchungen.

